Einige photochemische Reaktionen substituierter Zimtsäuren.

Ein Konfigurationsbeweis der Zimtsäure und der allo-Zimtsäure.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Paul Heymann

aus Oppeln.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei (E. Erichson)
1912.

Referent: Herr Professor Dr. R. STOERMER.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Theoretischer Teil.

Seitdem man erkannt hatte, daß die Lichtstrahlen chemische Reaktionen auszulösen imstande sind, wurden eine große Anzahl solcher Vorgänge aufgefunden. So vereinigt sich Wasserstoff mit Chlor spontan im Sonnenlicht, Sauerstoff wird durch ultraviolettes Licht in Ozon verwandelt, Silberchlorid geht in Subchlorid über, der weiße an Energie reichere Phosphor geht bei energischer Sonnenbestrahlung in den an Energie ärmeren orangefarbenen Phosphor über.

Doch besteht zwischen den verschiedenen Lichtreaktionen ein prinzipieller Unterschied. Bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor, sowie bei der Bildung von orangefarbenem Phosphor wird keine Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet. Wir haben es hier nur mit einer photochemischen Reaktionsbeschleunigung, einer katalytischen Wirkung, zu tun. In den beiden anderen angeführten Fällen wird dagegen Arbeit gegen die chemische Energie geleistet, werden an Energie reichere Körper gebildet.

Diese beiden gegen einander gerichteten Reaktionen, die zu einem Gleichgewichtszustand führen müssen, ereignen sich, wie R. Stoermer[1] und seine Schüler in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen haben, wenn man Aethylenverbindungen mit dem an ultravioletten Strahlen reichen Licht der Schottschen Quecksilberlampe bestrahlt. Dieser Gleichgewichtszustand, der ein dynamischer sein muß, wird im Schnittpunkt zweier Kurven liegen, deren eine die Um-

1) B. 42, 4865 (1909) und B. 44, 637 (1911).

wandlung labil —> stabil und deren andere das umgekehrte System labil <— stabil darstellt.

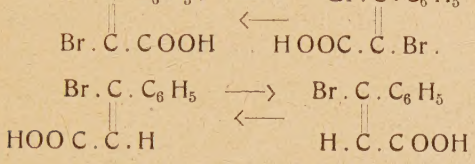
In vorliegender Arbeit ist bei einigen Säuren der Verlauf der Kurve des Systems stabil —> labil untersucht worden (siehe experimentellen Teil), und er zeigt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit immer kleiner wird. Dieser Gleichgewichtszustand wird nicht allein von der belichteten Substanz, sondern auch in hervorragender Weise vom Lösungsmittel abhängen, da verschiedene Lösungsmittel auch verschiedene Durchlässigkeit und Absorption für die einzelnen wirksamen Strahlen haben werden. Weiter zeigte es sich, daß die Wirksamkeit der Lampe nach längerer Brenndauer abnimmt, und daß sie in ihrem oberen Teile, am Kohlenpol, wirksamer ist, wie in der Nähe des Quecksilberpols.

Das Sonnenlicht bewirkt, da es bedeutend ärmer an ultravioletten Strahlen ist, die Umwandlung oft nur nach einer Seite, und zwar besteht das System labil —> stabil. So ist es Sudborough und James[2] gelungen durch dreimonatliche Sonnenbestrahlung allo-α Chlorzimtsäure vom Schmelzpunkt 111° teilweise in die stabile Form vom Schmelzpunkt 137° umzulagern, während die stabile Säure unter gleichen Bedingungen unverändert blieb. In einigen Fällen reicht die Kraft der Sonnenstrahlen aber auch hin, eine Umlagerung nach beiden Seiten zu erzielen. Es genügt hier mehrstündige Bestrahlung einer Lösung der Substanz in Chloroform, die mit etwas Brom versetzt wird, durch die Sonne in den Sommermonaten. Die Konzentration ist dabei so zu wählen, daß Ausscheidung nicht erfolgt.

Diese bisher unbekannten gegenseitigen Umlagerungen wurden bei zwei Säuren erreicht, bei denen mindestens an einem Kohlenstoffatom der Aethylen-

2) J. Chem. Soc. 89, S. 109 (1906).

bindung nur negative Substituenten stehen, nämlich bei den Dibromzimtsäuren und den β Bromzimtsäuren.



In diesen beiden Fällen wird die Stabilität davon abhängen, ob durch die Drehung eine wesentliche Aenderung im Energieinhalt erfolgt. Brom und Phenyl stehen aber in der Spannungsreihe nur wenig von einander entfernt. Daher dürfte auch der Energieinhalt der beiden entsprechenden Formen nur wenig von einander unterschieden sein.

Es wäre sogar der Fall denkbar, daß bei einzelnen Paaren der Energieinhalt der beiden stereoisomeren Formen vollkommen gleich ist und sich ein Unterschied zwischen stabil und labil überhaupt nicht mehr machen läßt. In den weitaus meisten Fällen wird jedoch der Energieinhalt der beiden Formen genügend von einander unterschieden sein. Trotzdem wird die Entscheidung, welche von den beiden Isomeren als stabil oder labil aufzufassen ist, durch den Umstand erschwert, daß es keine für alle Fälle anwendbare Reaktion gibt, die nur katalytisch die Umwandlung in die an Energie ärmere Verbindung bewirkt. Nur ganz vereinzelt sind spontane Umlagerungen beobachtet worden.[3] Vielleicht gehört hierher auch noch die Umlagerung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure.

Dagegen kennt man viele Methoden, die sich für eine beschränkte Anzahl von Aethylenverbindungen zur Umwandlung der labilen in die stabile Form eignen,

3) Werner, Stereochemie, S. 218.

ohne jedoch den umgekehrten Vorgang auszuschließen. Zwei hiervon, die in vorliegender Arbeit zur Darstellung benutzt worden sind, seien erwähnt. Durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt gelingt es allo-α-Bromzimtsäure in α-Bromzimtsäure überzuführen. Auch Belichtung mit Brom im Sonnenlicht verwandelt die labilen Formen in die stabilen, wenn auch nur bis zu einem Gleichgewichtszustand. Da jedoch oft die stabilen Formen bedeutend schwerer löslich sind, wird der Gleichgewichtszustand fortwährend durch Ausfallen der stabilen Form zu Ungunsten der labilen verschoben, so daß die Umwandlung oft quantitativ erfolgt. Auch einige exothermen Reaktionen vermögen, wie die Untersuchungen von Zd. H. Skraup gezeigt haben, die Umlagerung in die stabile Form zu bewirken, z. B. die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff. Er vergleicht diese Wirkung mit Resonanzerscheinungen und stellt sie in Parallele mit der Wirkung von Explosionswellen. Aber auch hier ist die Umlagerung keine vollständige.

In der bisherigen Nomenklatur ist die labile Form stets als „allo"-Form bezeichnet worden. Diese Bezeichnung wurde teilweise beibehalten, trotzdem ihr, wie schon erwähnt, infolge der Schwierigkeit der Feststellung einige Ungenauigkeit anhaftet. Auch ist in einigen Fällen die „stabile" höchstens als die beständigere und die „labile" höchstens als die weniger beständige aufzufassen.

Einen gangbaren Weg, festzustellen, welche Formen die an Energie reicheren sind, bietet die Verbrennungswärme.

Denn, wenn die Umwandlung der Allosäure in die stabile Form einen exothermen Prozeß vorstellt, so muß die Alloform notwendigerweise auch eine höhere

Verbrennungswärme besitzen. Und in der Tat zeigen in den klassischen Fällen der Maleïnsäure und der allo-Zimtsäure diese eine um ca. 6 kg cal. höhere Verbrennungswärme wie ihre entsprechenden stabilen Isomeren.[4] Dasselbe trifft nach W. A. Roth auch für die kernsubstituierten Zimtsäuren zu. Diese 6 kg cal. stellen also die Umwandlungswärme der labilen in die stabile Form vor.

Ob eine höhere Affinitätskonstante ein notwendiges Attribut der Säure mit höherem Energieinhalt ist, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden. Es läßt sich denken, daß durch den Eintritt und die Stellung gewisser Substituenten die Stärke der Säure so stark beeinflußt wird, daß der Energieunterschied eine relativ kleine Rolle spielt.

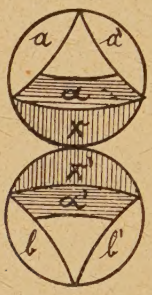
Zur Erklärung der Umwandlungen der labilen in die stabilen Isomeren sind mehrere Hypothesen entwickelt worden, die aber die R. Stoermerschen Umlagerungen noch nicht in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen haben. Deshalb ist zu prüfen, ob diese Hypothesen unter den neuen Gesichtspunkten noch aufrecht erhalten werden können.

Die Auffassung von J. Wislicenus, nach der sich Zwischenprodukte bilden sollen, ist schon von R. Anschütz, R. Fittig, A. Michael und Zd. H. Skraup vielfach experimentell widerlegt worden, so daß sie als erledigt gelten kann.

A. Werner[5] nimmt die Stabilität zweier Atomlagen bei Aethylenverbindungen an. Er denkt sich die Affinität eines Atoms als eine gleichmäßig nach der Oberfläche desselben wirkende Kraft. Die Radikale oder Atome werden also einen Teil der Affinität in

4) W. A. Roth, Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 99 (1912).
5) Werner, Stereochemie, S. 186 und S. 224.

Anspruch nehmen, während der andere Affinitätsbetrag für die Doppelbindung verbraucht wird. Diesen teilt er, wie folgende Zeichnung zeigt, in zwei Zonen.



Die zwei Zonen x und x' können sich in allen Lagen absättigen. Dagegen können sich die Beträge α und α' der Kohlenstoffaffinität, welche sich zwischen den Radikalen a, a', b und b' befinden, nur in zwei Lagen, die durch Drehung um 180° ineinander übergeführt werden können, das Gleichgewicht halten.

Die Affinitätsbeträge α und α', welche also die freie Drehung verhindern, sollen relativ gering sein und infolgedessen durch verschiedene äußere Einflüsse zur Drehung veranlaßt werden. „Die Vorstellung basiert also auf der Annahme, daß durch Wärme, Licht oder chemische Agentien der die spontane Drehung der Aethylenkohlenstoffe verhindernde Affinitätsbetrag so sehr geschwächt werden kann, daß die Teilsysteme dem Bestreben, in die bevorzugte Konfiguration überzugehen, folgen können."

Wie man sieht, ist diese Erklärung auf die Umlagerung labil ⟶ stabil zugeschnitten, und es ist nicht einzusehen, wie durch kurzwelliges Licht die entgegengesetzte Drehung in die minder bevorzugte Lage bei einem Teil der Moleküle erfolgen soll.

Mehr wird dem die Auffassung von Zd. H. Skraup[6] gerecht.

Er nimmt für die Aethylenkohlenstoffatome die Möglichkeit zweier Bewegungsarten an. Die eine besteht aus Schwingungen um die Verbindungsachse der beiden Aethylenkohlenstoffatome, welche Schwingungen durch äußere Einflüsse so gesteigert werden können, daß ihr Drehungsvermögen mehr als 90° betragen kann. Unter diesen Bedingungen gelangen die ursprünglich nicht miteinander in Beziehung stehenden Valenzen in ihre gegenseitigen Anziehungssphären und werden dadurch ein Umschlagen der Konfiguration hervorrufen können. Dieser Vorgang soll unterstützt werden durch eine zweite Bewegungsart der betreffenden Kohlenstoffatome, die als Folge einer Aenderung ihrer gegenseitigen Entfernung aufgefaßt werden kann, und die in einer Art Wälzen der Atome in der Ebene, in welcher alle zur doppelten Bindung gehörigen Valenzpunkte liegen, bestehen soll.

In Hinsicht auf die Isomerieverhältnisse bei den Hexahydrophtalsäuren, bei denen Cis-Trans-Isomerie ohne Aethylenverbindung vorhanden ist und ebenfalls Umlagerung möglich ist, ist jedoch in Erwägung zu ziehen, ob man nicht die Atome oder Radikale am Kohlenstoffatom schwingend und verschiebbar anzunehmen hat.

Am fruchtbarsten muß natürlich die R. Stoermersche Umlagerung für die Darstellung von Alloformen, die bisher auf anderem Wege nicht zugänglich waren, sein. Außerdem ist sie der sicherste Beweis für stereochemische Isomerie. So konnte in vorliegender Arbeit aus der stabilen α Chlorzimtsäure die schon bekannte

---

6) Werner, Stereochemie, S. 224 und Monatshefte 12, 146 (1891).

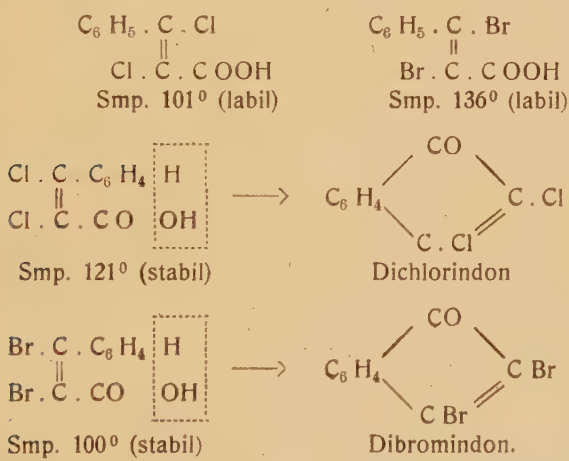
allo-α-Chlorzimtsäure, aus der stabilen α Bromzimtsäure die bekannte allo-α Bromzimtsäure, aus der β Chlorzimtsäure Schmelzpunkt 142° die bekannte allo-β Chlorzimtsäure Schmelzpunkt 132°, aus der β Bromzimtsäure die schon bekannte allo-β Bromzimtsäure und schließlich aus der cis-Dibromzimtsäure Schmelzpunkt 100° die trans-Dibromzimtsäure erhalten werden. Neu wurden auf diese Weise aus der cis-Dichlorzimtsäure Schmelzpunkt 121° die Transform vom Schmelzpunkt 101° und aus der o-Nitrozimtsäure Schmelzpunkt 240° eine Alloform vom Schmelzpunkt 143° dargestellt. Hierbei muß noch bemerkt werden, daß die β Chlorzimtsäure vom Schmelzpunkt 132°, die von Michael für stabil gehalten wurde, in dieser Arbeit wegen der Analogie mit der allo-β-Bromzimtsäure als allo-β-Chlorzimtsäure bezeichnet ist.

Es wird interessant sein, Schmelzpunkt und Löslichkeit in dieser Gruppe zu vergleichen, während die Konfiguration, von der noch später die Rede sein wird, vorläufig noch außerhalb der Betrachtungen bleiben soll.

Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt.

	Smp.	100 Teile Benzol lösen	
α Chlorzimtsäure	137°	bei 20°	2,6 Teile
allo-α Chlorzimtsäure	111°	bei 21°	11 Teile
α Bromzimtsäure	131°	bei 20°	5,17 Teile
allo-α Bromzimtsäure	120°	bei 18,5°	6,9 Teile
β Chlorzimtsäure	142°	bei 17°	1,94 Teile
allo-β Chlorzimtsäure	132°	bei 16°	3,17 Teile
β Bromzimtsäure	135°	bei 13°	1,58 Teile
allo-β Bromzimtsäure	159—60°	bei 14°	0,86 Teile
cis-Dichlorzimtsäure	121°	bei 13°	6,1 Teile
trans-Dichlorzimtsäure	101°	bei 14°	21,2 Teile
cis-Dibromzimtsäure	100°	bei 14°	26,9 Teile
trans-Dibromzimtsäure	136°	bei 14°	10,6 Teile
o-Nitrozimtsäure	240°	bei 20°	0,03 Teile
allo-oNitrozimtsäure	143°	bei 18°	0,69 Teile

Diese Tabelle zeigt, daß bei jedem Säurepaar diejenige die geringere Löslichkeit besitzt, welche den höheren Schmelzpunkt hat. In den meisten Fällen hat nun die Alloform den niedrigeren Schmelzpunkt. Bei den β Bromzimtsäuren, sowie bei den Dibromzimtsäuren scheint jedoch die hochschmelzende Form labiler zu sein. Der Energieinhalt scheint demnach für Schmelzpunkt und Löslichkeit keine ausschlaggebende Bedeutung zu besitzen. Jedenfalls wird durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Halogen der Charakter der Verbindungen vollständig geändert. Denn bei den Dichlor- und Dibromzimtsäuren ist im Gegensatz zu den anderen Säuren der Gruppe die Form die stabilere, welche die Phenyl- und die Carboxylgruppe in Cis-Stellung hat, während die Transform die labilere ist.



Nur die Cisformen werden, wie aus ihrer Konfiguration ersichtlich ist, imstande sein, leicht Indone zu geben. Und tatsächlich geschieht dies bereits durch kalte konz. Schwefelsäure, während die Transformen erst bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd im Vakuum in die entsprechenden Indone übergehen. Noch

leichter wird Indonbildung erreicht, wenn man das Säurechlorid der bei 100° schmelzenden Dibromzimtsäure mit Aluminiumchlorid behandelt.

Diese neue Reaktion ist vielleicht allgemein anwendbar (siehe experimentellen Teil).

Hier ist also wie bei der Fumar- und Maleïnsäure und bei der Cumar- und Cumarinsäure der Konfigurationsbeweis mit einfachen Mitteln leicht zu erbringen. Bei der Zimtsäure und der Allo-Zimtsäure, sowie bei den Monohalogenzimtsäuren war man bisher auf Wahrscheinlichkeitsschlüsse angewiesen. Denn bei diesen tritt unter denselben Verhältnissen eine Indonbildung nicht ein.

Bei den Versuchen aus allo-Zimtsäure das Ketoïnden durch rauchende Schwefelsäure zu erhalten, bekam C. Liebermann[7] nur Truxon in der Ausbeute von 10 %.

Mantheys[8] nimmt für Truxon folgende Konstitutionsformel an:

Danach wäre es allerdings als ein Polymeres des Ketoïndens aufzufassen. Doch kann diese Formel noch keineswegs als bewiesen gelten. Es kommt noch hinzu, daß C. Liebermann[7] auch aus der gewöhnlichen Zimtsäure unter denselben Versuchsbedingungen Truxon, wenn auch in viel geringerer Ausbeute, erhalten hat.

---

7) B. 31, 2095 (1898).
8) B. 33, 3088 (1900).

Man hat auch versucht durch Bildung von Phenylglycerinsäuren aus den beiden Zimtsäuren oder durch Darstellung gesättigter Aethanverbindung durch Addition von Brom, wobei nach den Anschauungen von J. Wiclicenus aus der Transform die entsprechende racemische Verbindung, aus der Cisform die intramolekular inaktive Form entstehen müßte, die Konfigurationsverhältnisse aufzuklären. Aber gerade die Zimtsäure lieferte ähnlich der Maleïnsäure eine nicht spaltbare Phenylglycerinsäure, während aus der Allo-Zimtsäure ähnlich der Fumarsäure eine spaltbare Glycerinsäure entsteht. Daher spricht Michael[9] nach Sichtung des experimentellen Materials seine Bedenken in folgenden Worten aus:

„Solche unlösbaren Widersprüche haben ihren Hauptgrund darin, daß der stereochemische Verlauf beim Uebergang von ungesättigten zu gesättigteren Körpern, sowie bei den umgekehrten Prozessen von den in Tätigkeit tretenden chemischen Kräften abhängt, und daher nicht nur eine Funktion der im Molekül vorhandenen Atome, sowie des angreifenden Agens ist."

Bei dem Uebergang der Acetylen- in Aethylenverbindungen treten oft ähnliche Verhältnisse auf. Ein charakteristischer Fall ist hier die Addition von Brom an Phenylpropiolsäure. Hier entstehen die beiden stereoisomeren Säuren nebeneinander. Da die Cisform selbst bei Verwendung von viel überschüssigem Brom natürlich unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes nicht in die Transform übergeht,[10] muß letztere notwendigerweise primär gebildet sein. Nur für die Cisform besteht die Möglichkeit, daß sie erst sekundär aus der Transform entstanden ist.

---

9) B. 34, 3645 (1901).

10) Roser und Haselhoff, A. 247, 139 (1888).

Nun haben gerade in letzter Zeit C. Paal und W. Hartmann [11] daraus, daß sie durch Reduktion der Phenylpropiolsäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloïdalem Palladium ohne jede Temperaturerhöhung nur allo-Zimtsäure erhielten, auf die Ciskonfiguration der allo-Zimtsäure geschlossen. Sie nehmen dabei an, daß die bei früheren Versuchen von Aronstein und Holleman [12] durch Reduktion der Phenylpropiolsäure durch Zink und Eisessig erhaltene gewöhnliche Zimtsäure, für die diese damals daraufhin die Cisform annahmen, erst sekundär aus allo-Zimtsäure entstehe. Aber auch C. Liebermann und H. Trucksäß [13] erhielten bei der Reduktion mit Zink und Alkohol, eine Methode, die bei der Reduktion der allo-β-Bromzimtsäure ohne Schwierigkeit zur allo-Zimtsäure führt, aus Phenylpropiolsäure nur gewöhnliche Zimtsäure.

E. Fischer [14] reduzierte nun ebenfalls Phenylpropiolsäure durch Zink und verdünnte Essigsäure unter Hinzufügen von etwas Platinchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Er erhielt gleichfalls nur gewöhnliche Zimtsäure, während allo-Zimtsäure mit dem gleichen Reduktionsmittel unter gleichen Bedingungen in Berührung gelassen, sich nur sehr wenig umlagerte. Er kommt daher zu dem Schluß, daß die Zimtsäure ebenfalls ein primäres Produkt darstellt, und daß die beiden Schlüsse, die Aronstein und Holleman sowie C. Paal und W. Hartmann ziehen, unsicher sind.

Auch das kryoskopische Verhalten ist von Bruni und Gorni [15] zum Konfigurationsbeweise herangezogen

---

11) B. 42, 3930 (1909).
12) B. 22, 1181 (1889).
13) B. 42, 4674) (1909).
14) Ann. 386, S. 385 (1912).
15) R. A. L. 8 I, S. 462 und 463.

worden. Danach soll die Bildung einer festen Lösung der Zimtsäure mit der Phenylpropionsäure für die fumaroïde, das Nichtbilden einer festen Lösung der allo-Zimtsäure mit der Phenylpropionsäure für die maleïnoïde Raumformel sprechen.

Bei der Bewertung der verschiedenen Methoden kann man nur auf die Worte Werners[16] hinweisen: „Die meisten sogen. Konfigurationsbestimmungen sind sehr problematischer Natur und können in ihrer jetzigen Gestalt höchstens dazu dienen, zu zeigen, wie gewagt es ist, chemische Reaktionen schematisch aufzufassen."

Nur eine Beweisführung blieb vom Streite der Meinungen unberührt. Das ist die Ringbildung der maleïnoïden Form, wenn unter denselben Bedingungen bei der fumaroïden Form Ringschluß ausbleibt. Der Versuch von C. Liebermann[17] zeigt, daß man bei der Zimtsäure und der allo-Zimtsäure auf direktem Wege nicht einwandsfrei zum Ziele gelangen konnte. Dies brachte mich auf den Gedanken, mit Hilfe von zur Ringbildung befähigten Gruppen in der ortho-Stellung des Benzolkerns, die leicht zu eliminieren sind, die Beweisführung zu versuchen.

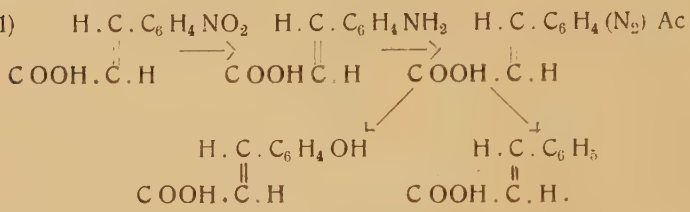
Als geeignet dazu erwies sich die o-Nitrozimtsäure, die, da ihre Muttersubstanz die Zimtsäure ist, die Transform sein müßte.

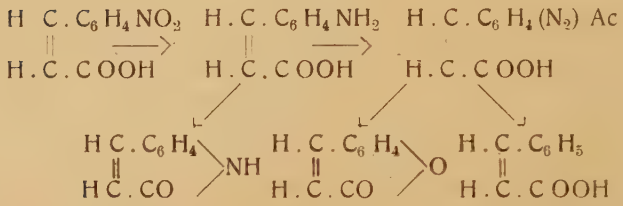
Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht gewann ich aus der bekannten o-Nitrozimtsäure vom Schmelzpunkt 240° noch eine isomere o-Nitrozimtsäure vom Schmelzpunkt 143° mit labilem Charakter, für die demnach, wenn meine Annahme richtig war und Stereoisomerie vorlag, nur die Cisform in Frage kommen konnte.

---

16) Werner, Stereochemie, S. 199.
17) B. 31, 2095 (1898).

Die Beweisführung sollte nun nach folgendem Schema erfolgen:





Aus der o-Nitrozimtsäure war bereits eine o-Amidozimtsäure dargestellt worden. Hier hatte nur die Reduktion mittelst Ferrosulfat in alkalischer Lösung zum Ziele geführt.[18] Auch hier wollen Tiemann und Oppermann[19] teilweise Bildung von Carbostyril beobachtet haben, doch wird dies von Fischer und Kuzel[20] bestritten und ist auch von mir nicht bemerkt worden. Dagegen erhielten Kühner[21] bei der Reduktion durch Zinn und Salzsäure, und ebenso Chiozza[22] bei der Verwendung von Schwefelammonium nur Carbostyril. Die o-Amidozimtsäure, einmal dargestellt, aber ist sehr beständig. Sie geht selbst durch Erhitzen nicht in Carbostyril über, leicht dagegen ihre Acetylverbindung.[23]

---

18) Beilstein II, S. 1417.
19) B. 13, 2070 (1880).
20) Ann. 221, 267 (1883).
21) Z. 1865, 2.
22) Ann. 83, 118 (1852).
23) v. Baeyer, B. 13, 115 (1880).

Lactimbildung läßt sich außerdem nach Tiemann und Oppermann[24] beim Erhitzen mit Salzsäure und nach Feer und Königs[25] durch Kochen mit 50 % iger Schwefelsäure erzielen.

Die o-Amidozimtsäure läßt sich leicht diazotieren und gibt beim Verkochen in der bekannten Weise Cumarsäure. Schwieriger gestaltete sich der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff. Nach vielen vergeblichen Versuchen führte die etwas modifizierte Methode von Mai[26] zum Ziele (siehe experimentellen Teil), indem gewöhnliche Zimtsäure erhalten wurde. Ich bin also hier von der o-Nitrozimtsäure aus über die o-Amidozimtsäure und deren Diazoniumsalz sowohl zur Cumarsäure wie zur Zimtsäure gelangt. Daraus geht hervor, daß die gewöhnliche Zimtsäure die Konfiguration der Cumarsäure haben muß.

Wenn meine Voraussetzung richtig war, mußte bei der Reduktion der allo-o-Nitrozimtsäure eine Säure entstehen, die noch leichter wie die o-Amidozimtsäure in Carbostyril übergehen müßte.

Da aber auch in einem ähnlichen Falle das Baryumsalz der o-Amidophenylessigsäure, wie v. Baeyer und W. Comstock[27] gezeigt haben, beständig ist, so versprach die Reduktion doch Erfolg, wenn man sie in einer stark alkalischen Lösung von Baryumhydroxyd durch Ferrohydroxyd vornahm. Es resultierte nach

---

24) B. 13, 2070 (1880).
25) B. 18, 2395 (1885).
26) B. 35, 162 (1902).
27) B. 16, 1704 (1883).

dieser Methode eine Lösung, aus der nach dem Einengen, schon beim Einleiten von Kohlensäure Carbostyril in den charakteristischen langen Fäden ausfiel. Die Cisform der o-Amidozimtsäure erwies sich also, wie erwartet, nicht als beständig. Bei einer Wiederholung der Reduktion wurde die vom Eisenschlamm abfiltrierte und eingeengte Lösung nach der von v. Baeyer und Fritsch[28] für die o-Amidobenzoylameisensäure angegebene Methode diazotiert. Daß die Diazotierung gelungen war, zeigte die Kuppelung mit R.-Salz, die einen roten Farbstoff ergab. Es befand sich also in der Tat die Cisform der o-Amidozimtsäure als Baryumsalz in der Lösung.

Beim Verkochen der Lösung des Diazoniumsalzes wurde Cumarin, beim Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff, der ebenfalls nach Mai bei gewöhnlicher Temperatur gelang, wurde allo-Zimtsäure erhalten, die noch als Anilinsalz identifiziert wurde.

Damit ist also bewiesen, daß der allo-o-Nitrozimtsäure wie der allo-Zimtsäure die Konfiguration der Cumarinsäure zuzusprechen ist. Da nun für die Cumarsäure nur die Transkonfiguration und für die Cumarinsäure nur die Ciskonfiguration in Betracht kommen kann, so muß auch die Zimtsäure Phenyl und Carboxyl in der Transstellung, die allo-Zimtsäure dagegen in der Cisstellung haben.

Da die allo-Zimtsäure auch aus der allo-β Bromzimtsäure vom Schmelzpunkt 160° durch Ersatz des Bromatoms durch Wasserstoff entsteht, folgt für diese die gleiche, für die β Bromzimtsäure vom Schmelzpunkt 135° damit die konträre Stellung der Phenyl- und Carboxylgruppen. Auch aus der allo-α Bromzimtsäure ist

---

28) B. 17, 974 (1884).

es gelungen durch Ersatz des Broms durch Wasserstoff [29] zur allo-Zimtsäure zu gelangen.

Deshalb müssen wir auch für diese den gleichen Schluß ziehen. Die durch Brom substituierten Zimtsäuren verhalten sich aber in allen Stücken analog — vom Schmelzpunkt wird hier abgesehen — den durch Chlor substituierten Säuren. Daher können die für die ersteren Säuren gezogenen Schlüsse auf die letzteren übertragen werden. Dazu kommen noch viele Analogiefälle mit den entsprechenden nicht substituierten Zimtsäuren, sowie mit den entsprechenden Dihalogenzimtsäuren, deren Konfiguration ja ebenfalls feststeht.

So zeigt es sich z. B., daß die allo-α Halogenzimtsäuren gleich der allo-Zimtsäure saure Anilinsalze zu bilden vermögen, während andererseits die stabilen Säuren im Gegensatz zur Zimtsäure normale Salze bilden.

In auffälliger Weise abhängig von der Konfiguration zeigt sich das Verhalten der Salze. Bei allen Transformen ist das Kaliumsalz in absolutem Alkohol schwer oder unlöslich im Gegensatz zum Kaliumsalz der Cisformen. Auch die Baryumsalze sind scharf unterschieden; die Baryumsalze der Trans-Säuren sind in Wasser oder überschüssiger Chlorbaryumlösung schwer, die der Cis-Säuren leicht löslich. Der Unterschied in der Löslichkeit der Salze, der sich am wenigsten bei den beiden Dibromzimtsäuren bemerkbar macht, ist meistens mit einigen Variationen zur Trennung verwendet worden.

In folgenden Tabellen sollen die wichtigsten Eigenschaften, welche im Zusammenhang mit der Konfiguration stehen zusammengestellt werden.

---

29) Michael, B. 34, 3653 (1901).

Säuren vom Typus $C_6H_5 \cdot C \cdot X$ ‖ $X \cdot C \cdot COOH$

	Smp.	Verhalten des Baryumsalzes	Verhalten des Kaliumsalzes	Verhalten gegen kalte conc. H_2SO_4
α Chlorzimtsäure	137°	schwer löslich in Wasser	schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol	wird nicht angegriffen
α Bromzimtsäure	131°	schwer löslich in Wasser	schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol	wird nicht angegriffen
β Chlorzimtsäure	142°	schwer löslich in Wasser	schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol	wird zersetzt
β Bromzimtsäure	135°	schwer löslich in Wasser u. Natriumchloridlösung	schwer löslich in conc. Kaliumacetatlösung	wird zersetzt
trans-Dichlorzimtsäure	101°	schwer löslich in Chlorbaryumlösung	schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol	wird nicht angegriffen
trans-Dibromzimtsäure	136°	merklich löslich in Chlorbaryumlösung	merklich löslich in kaltem absoluten Alkohol	wird nicht angegriffen

Säuren vom Typus $X \cdot C \cdot C_6H_5$ ‖ $X \cdot C \cdot COOH$

	Smp.	Verhalten des Kaliumsalzes	Verhalten des Baryumsalzes	Anilinsalz	Verhalten gegen conc. H_2SO_4
allo-α Chlorzimtsäure	111°	leicht löslich in kaltem absol. Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbaryumlösung	gibt ein saures Anilinsalz	gibt beim Erwärmen Chlortruxon
allo-α Bromzimtsäure	120°	leicht löslich in kaltem absol. Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbaryumlösung	gibt ein saures Anilinsalz	gibt beim Erwärmen Bromtruxon
allo-β Chlorzimtsäure	132°	leicht löslich in kaltem absol. Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbaryumlösung	Anilinsalz nicht beständ.	wird zersetzt
allo-β Bromzimtsäure	160°	leicht lösl. in kalt. absol. Alkohol u. conc. Kaliumacetatlösung	leicht löslich in Wasser und gesättigt. Chlornatriumlösung	Anilinsalz nicht beständ.	wird zersetzt
cis-Dichlorzimtsäure	121°	leicht löslich in kaltem absol. Alkohol	leicht löslich in Wasser u. Chlorbaryumlösung	gibt ein normal. Anilins.	gibt Dichlorindon
cis-Dibromzimtsäure	100°	leicht löslich in kaltem absol. Alkohol	leicht löslich in Wasser u. Chlorbaryumlösung	gibt ein normal. Anilins.	gibt Dibromindon

Experimenteller Teil.

Zimtsäuredichlorid Schmelzpunkt 168°.

Das Zimtsäuredichlorid ließ sich sehr gut nach der von Erlenmeyer (Ber. 14, 1867) angegebenen Methode darstellen.

100.0 trockene, feinzerriebene Zimtsäure wurden in 500.0 Schwefelkohlenstoff suspendiert. Nach Hinzugabe von etwas Jod wurde trockenes Chlorgas im direkten Sonnenlicht durch ein weites Zuleitungsrohr eingeleitet. Aus dem mit Chlor gesättigten Brei läßt man den Schwefelkohlenstoff vollständig verdampfen, bringt das weiße Pulver auf eine Nutsche und wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach. Nach dem Trocknen ist das Dichlorid zum Weiterverarbeiten genügend rein.

α Chlorzimtsäure. Schmelzpunkt 137°.

Aus dem Dichlorid erhält man beim Abspalten von einem Molekül HCl ein Gemisch der beiden stereoisomeren Säuren. Die besten Ausbeuten erhielt ich, indem ich die Darstellungsweise von Sudborough und James etwas modifizierte.

Man trägt das Dichlorid in überschüssige, karbonatfreie 20%ige Kalilauge (bereitet aus Kaliumhydroxyd „Kahlbaum" Ia) ein, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der Reaktion und läßt dann einige Stunden kalt stehen. Das Kaliumsalz der stabilen Form scheidet sich fast vollständig ab, während das Kaliumsalz der

labilen in Lösung bleibt. Das ausgefallene Kaliumsalz wird abgesaugt und mit Kaliumchloridlösung gewaschen. Die Säure wird aus dem Kaliumsalz durch verdünnte Salzsäure freigemacht und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 60—70 %. Sie bildet lange glänzende Nadeln. 100 Teile Benzol lösen bei 20° 2,6 Teile der Säure.

Eine Lösung der Säure in Benzol scheidet beim Versetzen der Lösung mit Anilin sofort ein Anilinsalz aus, das aus Benzol in feinen Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 137°.

Analyse: Substanz 0,2036, Temp. 13°, corr. Druck 751 mm, ccm N = 9,2.

N berechnet für $C_{15}H_{14}O_2ClN$ = 5,08 %

N gefunden = 5,32 %

Das Anilinsalz ist also normal zusammengesetzt und hat die Formel

$$C_6H_5CH=CH.COOH.C_3H_5NH_2.$$

10.0 der Säure wurden in 10 %iger methylalkoholischer Lösung 240 Stunden an der Uviollampe belichtet.[1] Es wurden 7—8 % Allosäure gebildet, die bei 750-stündiger Belichtung auf 22 % stieg. Mit Essigäther als Lösungsmittel wurde nach zehntägiger Belichtung eine etwas höhere Zahl, nämlich 10 % Umlagerung erreicht. Dauerndes Rühren durch das Rührwerk eines Elektromotors blieb ohne Einfluß, ebenso die Zugabe von Jod. Die 10.0 Säure entsprechende Menge des Natriumsalzes, in 200 ccm Wasser gelöst, ergab nach 240 stündiger Belichtung 7 % Umlagerung.

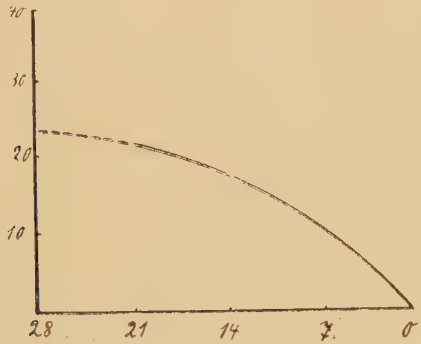
Mit einer neuen Quecksilberlampe wurden die Umlagerungsversuche noch einmal vorgenommen. Hier

1) Zur Aufnahme der Lösungen dienten hier und bei allen folgenden Versuchen Gefäße aus Uviolglas.

wurde Eisessig als Lösungsmittel gewählt, als Belichtungsdauer 7, 14 und 21 Tage. Es ergaben sich folgende Resultate:

Aus je 10.$_0$ stabiler Säure wurden nach 7tägiger Belichtung 8,1 stabile und 1.$_0$ labile, also 11 % Umlagerung, bei 14tägiger Belichtung 7,7 stabile und 1,7 labile, also 18 % Umlagerung, und nach 21tägiger Belichtung 6,6 stabile und 1,9 labile Säure, also 22 % Umlagerung erhalten.

In der nachstehenden graphischen Darstellung ist die Zeit auf der Abszisse, die Menge der Säure in Prozenten auf der Ordinate angegeben. Die eingezeichnete Kurve zeigt den Verlauf der Umwandlung.



Die sehr flach verlaufene Kurve zeigt, daß nach etwa 4 Wochen das Maximum der Umlagerung mit höchstens 25 % erreicht sein wird.

Zur Trennung der Säuren wurde folgende Methode[2] durchgeführt.

Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit überschüssiger, verdünnter Ammoniumhydroxydlösung versetzt und das gebildete

2) Sudborough and James, Journal of the Chemical Society (1906) 89, 107.

Ammoniumsalz in der Wärme unter Hinzugabe von Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisiert der größte Teil des Ammoniumsalzes der hochschmelzenden Säure aus. Dieses wird abgesaugt und der Rückstand mit wenig Wasser nachgewaschen. Die Mutterlauge engt man nun auf dem Wasserbade ein und versetzt mit kalt gesättigter Baryumchloridlösung. Nun fällt noch der Rest der hochschmelzenden Säure als Baryumsalz aus, das man mit etwas Chlorbaryumlösung auswäscht. Aus den ausgefallenen Ammonium- und Baryumsalzen erhält man mit H Cl die hochschmelzende Säure zurück, während man aus der abgesaugten Lösung durch Ansäuern mit H Cl die Allosäure gewinnt, welche sich in flimmernden Blättchen abscheidet. Ein kleiner Teil bleibt in Lösung und wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Doch muß man den Rückstand noch einmal der Trennung über die Baryumsalze unterwerfen. Die Allosäure wird aus heißem Ligroïn umkrystallisiert.

Allo-α Chlorzimtsäure. Schmelzpunkt 111°.

Diese Säure wird neben der bei 137° schmelzenden Form beim Abspalten von einem Molekül H Cl aus Zimtsäuredichlorid erhalten, und zwar als Kaliumsalz, welches in Lösung bleibt. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird sie in Freiheit gesetzt. Zur Reinigung von der hochschmelzenden Form unterwirft man sie noch der Trennung über die Baryumsalze. Die Ausbeute beträgt etwa 25%, während die Gesamtausbeute etwa 95% ist. Ein an der Alloform besonders reiches Gemisch erhält man nach Sudborough und James, wenn man das Dichlorid in die berechnete Menge heißer, alkoholischer Kalilauge einträgt und dann 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Man verjagt

dann den Alkohol und trennt, wie oben ausgeführt wurde. Durch Krystallisation aus Ligroïn oder Kohlenstofftetrachlorid wird die Säure gereinigt.

100 Teile Benzol lösen bei 21° 11 Teile der Säure.

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80 bis 100° geht sie in Chlortruxon über.[3]

Erhitzt man 2,0 allo-α Chlorzimtsäure 3 Stunden lang auf 155°, so werden 0,320 in die stabile Form umgewandelt.[4]

In Chloroform gelöst und mit einer Spur Brom versetzt geht sie bei energischer Sonnenbestrahlung ebenfalls in die hochschmelzende Form über.

Das Anilinsalz fällt nach Versetzen einer Lösung der Säure in Benzol mit Anilin erst auf Zusatz von Ligroïn aus. Es wird aus Ligroïn umkrystallisiert und bildet federartige Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Analyse: Substanz 0,2662, Temp. 11°, corr. Druck 761 mm, ccm N = 7,4.

N berechnet für die Formel $C_{24}H_{21}O_4NCl_2$ = 3,06 %

N gefunden = 3,34 %

Dem Anilinsalz kommt also die Formel

$$(C_6H_5CH = C.ClCOOH)_2C_6H_5NH_2$$

zu. Es bildet also ein Analogon zum Anilinsalz der allo-Zimtsäure.

Im Uviollicht lagert sich die Allosäure ebenfalls um, und zwar nach 240 Stunden zu 6 % und nach 750 Stunden zu 60 %.

Auch das Natriumsalz in 5 %iger wässriger Lösung gibt nach zehntägiger Belichtung 7—8 % der stabilen Form.

---

3) Manthey, B. 33, 3085 (1900).

4) Sudborough and James, J. Ch. Soc. (1906) 89, 110.

Amid der α Chlorzimtsäure (Schmelzpunkt 121°).

Das Amid wurde nach der von Stoermer und Bräutigam[5] angegebenen Methode dargestellt.

Die Säure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in absolutem Aether bis zur Lösung des PCl_5 erwärmt. Dann wird die Flüssigkeit in stark gekühltes konz. Ammoniak gegossen und nach dem Verdunsten des Aethers der Rückstand abgesaugt. Das gebildete Amid wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

5.0 des Amids wurden in 5%iger methylalkoholischer Lösung 240 Stunden den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Es wurden etwa 10% in das Amid der allo-α Chlorzimtsäure vom Schmelzpunkt 134° umgelagert. Die Trennung wurde durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol erreicht.

Amid der allo-α Chlorzimtsäure (Schmelzpunkt 134°).

Dieses Amid wurde in gleicher Weise, wie das Amid der hochschmelzenden Säure dargestellt.

5.0 des Amids wurden in 5%iger methylalkoholischer Lösung vom Quecksilberlicht belichtet. Etwa 10% wurden in das Amid der stabilen Form umgelagert. Die Trennung wurde durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol erreicht.

Zimtsäuredibromid Schmelzpunkt 196°.

Zur Darstellung[6] suspendiert man feingepulverte Zimtsäure (100.0) in trockenem Schwefelkohlenstoff (500.0) und trägt dann bei Sonnenbestrahlung die be-

5) B. 44, S. 647 (1911).
6) Fittig, Binder, A. 195, 140 (1879).

rechnete Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst ein. Dann saugt man das ausgefallene Dibromid ab und wäscht mit etwas Schwefelkohlenstoff nach.

α Bromzimtsäure. Schmelzpunkt 131°.

Sie wird dargestellt, indem man aus Zimtsäuredibromid ein Molekül H Br entweder durch überschüssige stark verdünnte, wässrige[7] oder durch die berechnete Menge 10%iger alkoholischer Kalilauge abspaltet. Im ersteren Falle trägt man das Dibromid in überschüssige etwa 2—3%ige möglichst karbonatfreie und gekühlte Kalilauge ein und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Dann filtriert man vom gebildeten Bromstyrol ab und macht die beiden entstandenen stereoisomeren α Bromzimtsäuren durch verdünnte Schwefelsäure frei. Nach dem Absaugen löst man den Niederschlag in verdünntem Ammoniak und versetzt mit kalt gesättigter Chlorbaryumlösung im Ueberschuß, worauf das Baryumsalz der stabilen Form ausfällt, das nach dem Absaugen durch Salzsäure zersetzt wird. Das Baryumsalz der labilen Form ist in Lösung geblieben und wird ebenfalls durch Salzsäure zersetzt, worauf die Alloform ausfällt.

Verwendet man nach Sudborough und Thomson[8] alkoholische Kalilauge, so löst man am besten das Dibromid zuerst in Alkohol und fügt dann die berechnete Menge gekühlte, alkoholische Kalilauge hinzu. Dann läßt man einige Stunden unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Alkohol wird dann abdestilliert, die gebildeten Kalium-

---

7) Michael, B. 34, 3648 (1901).

8) J. Chem. Soc. Sudborough and Thomson (1903) 83, S. 673.

salze in Wasser gelöst, vom Bromstyrol abfiltriert, und zur Trennung wie oben verfahren. Die Ausbeute nach der zweiten Methode ist besser, die erste Methode hingegen bequemer und schneller. Die Ausbeute an beiden stereoisomeren Säuren beträgt zusammen 70—90 %. Da man nach obigen Darstellungsweisen nur geringe Mengen der stabilen Säure erhält, muß die labile Säure umgelagert werden. Das erreicht man entweder durch vierstündiges Erhitzen auf 160° im Oelbade[9] oder, wie ich gefunden habe, bequemer, wenn man eine Lösung in Chloroform unter Hinzugabe von etwas Brom dem Sonnenlicht aussetzt. Die Säure erhält man aus Benzol oder heißem Wasser in langen Nadeln.

100 Teile Benzol lösen bei 20° 5,17 Teile der Säure.

Anilin fällt aus einer Lösung der Säure in Benzol das Anilinsalz aus, welches aus Benzol in langen glänzenden Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 132°.

Analyse: Substanz 0,295, Temp. 14°, corr. Druck 748 mm, ccm N = 11,8.

N berechnet für $C_{15}H_{14}O_2NBr$ = 4,38 %

N gefunden = 4,68 %

1 g der bei 131° schmelzenden α Bromzimtsäure wurden in 10 %iger methylalkoholischer Lösung 240 Stunden den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Es wurden 16 % in die Alloform umgelagert.

Je 1 g der Säure wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, und dann 14 bezw. 21 Tage an einer neuen Uviollampe belichtet. Nach 14tägiger Belichtung wurden 0,6 Allosäure und 8,8 stabile, also etwa 6 % Umlagerung, nach 21tägiger Belichtung 0,9 Allosäure und 8,9 stabile Säure, also zirka 10 % Umlagerung, festgestellt.

9) Sudborough and Thomson, J. Ch. Soc. (1903) 83, 686.

Die Kurve verläuft also noch flacher als bei der α Chlorzimtsäure.

Die Trennung ist die gleiche wie bei den α Chlorzimtsäuren.

Allo-α Bromzimtsäure. Schmelzpunkt 120°.

Die Darstellung dieser Säure ist bereits bei der α Bromzimtsäure beschrieben worden. Gereinigt wird sie durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroïn. Beim Belichten einer Lösung in Chloroform mit Brom durch Sonnenlicht, ebenso bei längerem Erhitzen auf 160° geht sie in die höher schmelzende Form über. Auch beim Bestrahlen einer 10%igen Lösung in Methylalkohol durch Uviollicht ging sie nach 240 Stunden zu 71% in die stabile Form über. 100 Teile Benzol lösen bei 18,5° 6,9 Teile der Säure.

Beim Erwärmen der Säure mit konz. Schwefelsäure geht sie nach Manthey[10] in Bromtruxon über.

Löst man die Säure in wenig Benzol und fügt die berechnete Menge Anilin hinzu (ein Molekül Anilin auf 2 Moleküle Säure), so fällt dann auf Zusatz von Ligroïn ev. nach längerem Stehen das Anilinsalz der Säure aus. Aus Ligroïn kann es in etwas gelblichen Schüppchen erhalten werden. Schmelzpunkt 102°.

Analyse: Substanz 0,1653, corr. Druck 743 mm, Temp. 13,5°, ccm N = 4,05.

N berechnet für $(C_9H_7O_2Br)_2C_6H_5NH_2$ = 2,56%

N gefunden = 2,85%

Amid der α Bromzimtsäure (Schmelzpunkt 117°).

Das Amid wurde auf die gleiche Art, wie bei der α Chlorzimtsäure beschrieben, dargestellt. Es krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen.

10) B. 32, 2475 (1899).

10.0 des Amids wurden in 10 %iger methylalkoholischer Lösung 240 Stunden an der Uviollampe belichtet. Der nach dem Verdampfen des Methylalkohols erhaltene Rückstand wurde aus sehr viel heißem Wasser umkrystallisiert und dadurch das reine Amid vom Schmelzpunkt 117° zurückerhalten. Aus der Mutterlauge fiel nach starkem Eindampfen und Erkalten eine Substanz in feinen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 129° schmolz, und die mit dem später beschriebenen Amid der allo-α Bromzimtsäure identisch war. Es wurden 5.0 bei 117° und 1,6 bei 129° schmelzendes Amid erhalten, was einer Umlagerung von 24 % entspricht, wenn man die Verluste auf beide Amide gleich verteilt.

Amid der allo-α Bromzimtsäure. Schmelzpunkt 129°.

Dieses Amid wurde ebenfalls nach der für das α-Chlorzimtsäureamid beschriebenen Methode dargestellt. Es krystallisiert aus Benzol oder heißem Wasser in feinen Nadeln.

Analyse: Substanz 0,1826, Temp. 13°, corr. Druck 745 mm, ccm N = 9,9.

N berechnet für C_9H_8ONBr = 6,2 %
N gefunden = 6,34 %.

7,5 dieses Amids wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und 240 Stunden den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert, worauf das Amid der stabilen Form in glänzenden Blättchen ausfiel. Beim Einengen und Erkalten der Mutterlauge erhält man das Alloamid vom Schmelzpunkt 129° zurück. Es wurden je 2,5 der beiden Amide erhalten, was einer Umlagerung von 50 % entspricht, wenn die Verluste auf beide Seiten verteilt werden.

Phenylpropiolsäure. Schmelzpunkt 136°.

Zur Darstellung dieser Säure, welche als Ausgangsmaterial für die β Halogen- sowie für die Dihalogenzimtsäuren dient, wurde das Verfahren von Sudborough und James[11] benutzt.

α Chlorzimtsäure vom Schmelzpunkt 137° wird mit überschüssiger 20%iger Kalilauge im Sandbade erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn aus einer entnommenen Probe beim Erkalten kein Kaliumsalz der Chlorzimtsäure ausfällt, was nach ungefähr 1½—2 Stunden der Fall ist. Dann läßt man erkalten, filtriert und säuert mit konz. Salzsäure an. Das ausgeschiedene Oel erstarrt bald und wird nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Aus heißem Wasser oder Benzol krystallisiert die Säure in schönen langen Nadeln.

β Chlorzimtsäure. Schmelzpunkt 142°. (Transform.)

Diese Säure ist von Michael[12] als allo-β Chlorzimtsäure bezeichnet worden. Der Grund war lediglich eine Uebertragung der Bezeichnung der β Bromzimtsäuren auf die β Chlorzimtsäuren mit den entsprechenden Schmelzpunkten. Wie ich aber im ersten Teil der Arbeit gezeigt habe, entspricht diese Säure der bei 135° schmelzenden β Bromzimtsäure.

Zur Darstellung[12] wird Phenylpropiolsäure in Eisessig gelöst, in eine mit Bügelverschluß versehene, dickwandige Flasche (Mineralwasserflasche) gefüllt und unter Kühlung durch eine Kältemischung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Dann verschließt man die Flasche und läßt sie 3 Tage an einem kühlen Ort stehen

11) J. Chem. Soc. (1906) 89, 112.
12) Michael und Pendleton, J. pr. 40, 68 (1889).

Nach dieser Zeit sättigt man wiederum unter Kühlung durch eine Kältemischung mit Salzsäuregas und läßt nun 7 Tage stehen. Dann gießt man die Lösung in viel kaltes Wasser, worauf ein Gemisch der beiden stereoisomeren β Chlorzimtsäuren ausfällt, das ungefähr zur Hälfte aus der stabilen Säure besteht.

Zur Trennung der beiden Säuren verwendet Michael das verschiedene Verhalten der Kaliumsalze gegen absoluten Alkohol. Das Kaliumsalz der hochschmelzenden Säure ist darin schwer, das der niedriger schmelzenden Säure leicht löslich. Als sehr geeignet zur genauen Trennung der Säuren erwies sich die Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze in wässriger Chlorbaryumlösung. Das Baryumsalz der stabilen Form ist darin sehr schwer, das der labilen sehr leicht löslich. Es herrscht also in dieser Beziehung vollkommene Analogie mit den α Halogenzimtsäuren.

Zur Trennung löst man das Gemisch der β Chlorzimtsäuren in verdünntem Ammoniak und versetzt mit überschüssiger, kalt gesättigter Chlorbaryumlösung. Man trennt die beiden Baryumsalze durch Absaugen und macht aus ihnen durch Salzsäure die Säuren frei. Da das ausfallende Baryumsalz der stabilen Säure etwas Allosäure mitreißt, muß die Fällung noch einmal wiederholt werden. Auch die aus den Mutterlaugen geronnenen Reste unterwirft man am besten nochmals der Trennung. Die Säure läßt sich sehr gut aus Benzol umkrystallisieren.

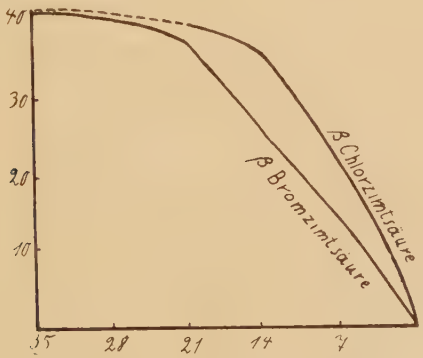
100 Teile Benzol lösen bei 17° 1,94 Teile β Chlorzimtsäure. Durch konz. Schwefelsäure wird sie zersetzt.

9.0 β Chlorzimtsäure wurden in etwa 100 ccm Aethylacetat gelöst und 240 Stunden von der Uviollampe belichtet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde der Rückstand der Trennung

über die Baryumsalze unterworfen. Es wurden 7,3 Säure vom Schmelzpunkt 142° zurückerhalten und 0,8 Allosäure gewonnen. Es wurden also 10 % umgelagert.

Auch hier wurden die Versuche mit Eisessig als Lösungsmittel wiederholt. 7,8 stabile Säure ergaben nach 7tägiger Belichtungsdauer 5,4 stabile und 1,5 labile Säure, also zirka 22 % Umlagerung, 9,2 stabile Säure nach 14tägiger Belichtungsdauer 5.0 stabile und 2,8 labile Säure, also zirka 36 % Umlagerung, 9,2 stabile Säure nach 21tägiger Belichtungsdauer 5.0 stabile und 3,3 labile Säure, also zirka 40 % Umlagerung.

In der nachstehenden graphischen Darstellung ist die Zeit auf der Abszisse, die Menge der Säure in Prozenten auf der Ordinate angegeben. Die eingezeichnete Kurve zeigt den Verlauf der Umwandlung. Gleichzeitig ist auch die Umwandlungskurve der β Bromzimtsäure eingezeichnet.



allo-β Chlorzimtsäure. Schmelzpunkt 132°. (Cisform.)

Von Michael[13] ist diese Säure als β Chlorzimtsäure bezeichnet und für stabil gehalten worden.

Ihre Darstellung ist bei der vorigen Säure beschrieben worden. Sie krystallisiert aus Ligroïn in

13) Michael und Pendleton, J. pr. 40, 86 (1889).

feinen, weißen Blättchen. Ihre Löslichkeit in Benzol beträgt für 100 Teile Benzol bei 16° 3,17 %.

In Chloroform gelöst und mit etwas Brom versetzt geht sie im Sonnenlicht langsam in die bei 142° schmelzende Form über.

Aus einer Lösung der Säure in Benzol fällt nach Versetzen mit Anilin erst auf Zusatz von Ligroïn nach längerem Stehen ein Anilin haltiges Produkt aus, das aber keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigt und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroïn nur aus reiner Säure besteht. Das Anilinsalz ist also sehr unbeständig und dissoziert vollständig; die Säure muß daher schwächer als die allo-α Chlorzimtsäure sein.

Durch konz. Schwefelsäure wird die Säure vollständig zersetzt.

β Bromzimtsäure. Schmelzpunkt 135°. (Transform.)

Diese Säure hat einiges historisches Interesse, weil ihre Existenz und überhaupt ihre Existenzmöglichkeit lange Zeit von J. Wislicenus und Erlenmeyer[14] bestritten worden ist.

Zur Darstellung[15] werden 15.$_0$ feingepulverte Phenylpropiolsäure mit 50.$_0$ gut gekühlter bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure angeschüttelt. Man läßt dann 24 Stunden auf Eis stehen, verdünnt mit Wasser und saugt ab. Auch hier entstehen zwei stereoisomere Säuren, und zwar beträgt die Allosäure 65 %, die stabile nur etwa 15 % der theoretischen Ausbeute.

Die bei 135° schmelzende Säure ist zuerst von Michael aus der alkoholischen Mutterlauge des Reaktionsproduktes isoliert worden. Erlenmeyer

14) B. 25, 552 (1892); B. 28, 135 (1895).
15) Michael, Browne, B. 19, 1379 (1886) u. B. 20, 552 (1887).

empfiehlt, die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze in gesättigter Chlornatriumlösung zu benutzen. Diese Methode erwies sich jedoch als zu umständlich.

Nach längeren Versuchen wurde folgender Weg eingeschlagen, der zu befriedigenden Resultaten führte.

Je 10.$_0$ des zu trennenden Säuregemisches wurden mit 120 ccm Wasser versetzt und Kaliumkarbonat bis zur Lösung eingetragen. In dieser höchstens schwach alkalischen Flüssigkeit werden 80.$_0$ Kaliumacetat gelöst. Dann läßt man an einem kühlen Ort absitzen. Der Niederschlag, welcher aus glänzenden Schüppchen besteht, wird abgesaugt und mit wenig Kaliumacetatlösung (2.$_0$ Kaliumacetat auf 3.$_0$ Wasser) gewaschen. Das ausgeschiedene Salz ist das Kaliumsalz der β Bromzimtsäure, in Lösung bleibt das Kaliumsalz der allo-β Bromzimtsäure.

Das ausgeschiedene Salz löst man nun in Wasser und fällt die Säure durch verdünnte Salzsäure.

Sie wird aus Benzol in Form von würfelförmigen Krystallen erhalten. Aus heißem Wasser krystallisiert sie in zwei Formen, entweder in langen Nadeln oder in glänzenden Blättchen von rhombischem Habitus.

Zur Darstellung größerer Mengen β Bromzimtsäure lagert man allo-β Bromzimtsäure, in Chloroform gelöst und mit etwas Brom versetzt, im Sonnenlicht um. Die Umlagerung erfolgt jedoch nicht vollständig. Denn auch die β Bromzimtsäure wird, wie jetzt gefunden wurde, durch energische Sonnenbestrahlung in den Sommermonaten nach etwa 6 Stunden bis zu 40% in die Alloform umgelagert.

100 Teile Benzol lösen bei 13° 1,58 Teile β Bromzimtsäure.

Von konz. Schwefelsäure wird sie zersetzt.

9.0 β Bromzimtsäure wurden in etwa 100 ccm Aethylacetat gelöst und 240 Stunden von der Uviollampe belichtet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde über die Kaliumsalze mit Hilfe von Kaliumacetat getrennt. Aus der Lösung wurde nach starkem Verdünnen mit Wasser und Uebersäuern mit konz. Salzsäure eine Säure gewonnen, welche den Schmelzpunkt von 158° zeigte, der nach dem Umkrystallisieren aus einer heißen Mischung von Benzol und Ligroïn auf 160° stieg. Sie war also identisch mit der allo-β Bromzimtsäure. Es wurden auf diese Weise 2,25 Allosäure gewonnen, während 5,7 unveränderte Substanz zurückerhalten wurden. Die Umlagerung war also zu 35 % erfolgt.

Mit Eisessig als Lösungsmittel wurde die Säure unter Verwendung einer neuen Lampe nochmals belichtet.

Nach 14tägiger Belichtung wurden aus je 10.0 stabiler Säure 2,3 labile und 6,6 stabile, also 26 % Umlagerung, nach 21tägiger Belichtung 3,3 labile und 5,4 stabile, also 38 % Umlagerung, und nach 35tägiger Belichtung 3,5 labile und 5,3 stabile Säure, also 40 % Umlagerung erhalten.

Die Umwandlungskurve ist bereits bei der β Chlorzimtsäure gezeichnet worden.

allo-β Bromzimtsäure. Schmelzpunkt 160°. (Cisform.)

Bei der Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure entsteht hauptsächlich, wie oben ausgeführt, die allo-β Bromzimtsäure.[16] Bei der Trennung über die Kaliumsalze mit Hilfe von Kaliumacetatlösung

16) Michael und Browne, B. 19, 1379 (1886) und B. 20, 552 (1887).

bleibt ihr Kaliumsalz in Lösung. Zur Fällung der Säure wird diese stark mit Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure übersäuert. Die ausgeschiedene Säure kann aus Benzol oder besser aus einem Gemisch von Benzol + Ligroïn umkrystallisiert werden.

100 Teile Benzol lösen bei 14° 0,86 Teile allo-β Bromzimtsäure.

Durch konz. Schwefelsäure wird sie unter Entweichen von Schwefeldioxyd zersetzt. Durch dreistündiges Erhitzen im Rohr auf 164° geht sie nach Erlenmeyer[17] größtenteils in die bei 135° schmelzende Form über. Bei der Reduktion durch Zink und siedenden Alkohol erhielt Michael[18] aus der allo-β Bromzimtsäure nur allo- bezw. iso-Zimtsäure, während die bei 135° schmelzende Form nur Zimtsäure[19] ergab.

In Chloroform gelöst und mit etwas Brom versetzt, geht die allo-β Bromzimtsäure bei energischer Sonnenbestrahlung teilweise in die bei 135° schmelzende Form über.

9.0 der allo-β Bromzimtsäure in methylalkoholischer Lösung 240 Stunden dem Uviollicht ausgesetzt, ergaben bei der Trennung, daß der größte Teil der Säure in Ester übergegangen war, der sich ohne die Gefahr der Umlagerung oder Zersetzung nicht verseifen ließ. Der in Kaliumkarbonatlösung lösliche Teil bestand aus 1,5 Alloform und 1.0 stabiler Säure. Ein Versuch, das Kaliumsalz in wässriger Lösung zu belichten, mißlang, da die Lösung sich unter Trübung zersetzte.

10.0 der Allosäure ergaben nach 10 tägiger Belichtung in Aethylacetat bei geringer Zersetzung 6,6 der stabilen und 2,2 der labilen Form.

---

17) A. 287, 24 (1895).
18) B. 34, 3649 (1901).
19) B. 34, 3659 (1901).

Eine heiße Lösung der Säure in Benzol wurde mit überschüssigem Anilin und dann mit Ligroïn versetzt. Es krystallisierte beim Erkalten eine Anilin haltige Substanz aus, die aber keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte und nach zweimaligem Umkrystallisieren ihr Anilin wieder vollkommen verlor und den Schmelzpunkt der reinen Säure zeigte. Das Verhalten ist also das gleiche wie bei der allo-β Chlorzimtsäure.

α, α-Dichlor-β Chlorpropionsäure. Schmelzpunkt 112°.

Diese Säure ist von Ernest Charon und Edgar Dugoujon[20] aus dem entsprechenden Aldehyd durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhalten.

Ich habe sie einfacher durch Addition von Chlor an α Chlorzimtsäure dargestellt, und zwar addiert die Alloform leichter als die stabile, die sich jedoch ebenfalls verwenden läßt.

Man löst zur Darstellung allo-α Chlorzimtsäure in Schwefelkohlenstoff, fügt etwas Jod hinzu und leitet trockenes Chlorgas unter Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht ein. Nach etwa zwei Stunden ist die Addition beendet. In zerstreutem Tageslicht erfolgt sie nicht. Man läßt dann den Schwefelkohlenstoff verdunsten. Das zurückbleibende krystallinische Reaktionsprodukt enthält noch eine Verunreinigung von scharfem, zu Tränen reizenden Geruch, der sich aber bei längerem Stehen an der Luft verliert.

Die Säure kann aus Ligroïn umkrystallisiert werden. Zur Verarbeitung auf Dichlorzimtsäure ist es jedoch nicht nötig.

---

20) C. 1903 (1) 1345 und C. r. 136, 1022 (1903).

Auf Zusatz von Anilin gibt eine Lösung der Säure in Benzol ein Anilinsalz, das aus heißem Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 170° krystallisiert.

Analyse: Substanz 0,2106, Temp. 21°, corr. Druck 758 mm, ccm N = 7,3.

N berechnet für $C_{15}H_{14}O_2NCl_3$ (1 : 1) = 4,05 %
N gefunden = 4,03 %.

trans-α, β-Dichlorzimtsäure. Schmelzpunkt 101°.

$$C_6H_5 . C . Cl$$
$$Cl . C . CO\,OH$$

Zur Darstellung dieser Säure erhitzt man α, α-Dichlor-β Chlorpropionsäure mit überschüssiger 20%iger Kalilauge (4 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure) vorsichtig über einem Asbestteller. Zuerst trübt sich die Lösung und wird später klar. Nach ungefähr einer Stunde ist die Reaktion beendet. Läßt man nun über Nacht an einem kühlen Ort stehen, so krystallisiert der größte Teil des Kaliumsalzes der gebildeten, neuen Transsäure aus, während das Kaliumsalz der Cissäure in Lösung bleibt.

Vollkommener gelingt die Trennung auf folgende Art:

Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit und wird abgesaugt. Man löst dann in Kaliumkarbonatlösung, dampft zur Trockene ein und zieht die Salzmasse mit kaltem, absoluten Alkohol aus. In Lösung geht das Kaliumsalz der Cissäure, die nach dem Verdampfen des Alkohols daraus isoliert werden kann. Das Kaliumsalz der neuen Säure ist in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Man löst es nun in Wasser und fällt mit verdünnter Salzsäure. Das

ausgeschiedene Oel erstarrt bald beim Reiben mit einem Glasstabe. Die Säure läßt sich aus heißem Ligroïn umkrystallisieren und stellt dann derbe, rhombische Tafeln dar, welche oft aneinander gereiht krystallisieren und dann in Gruppen wie lange derbe Prismen aussehen. Die Ausbeute an den beiden Dichlorzimtsäuren beträgt 50–60 % der theoretischen, woran die Transform etwa mit der Hälfte beteiligt ist. Sie kann auch durch Bestrahlung der leicht zugänglichen Cis-Dichlorzimtsäure mit ultraviolettem Licht dargestellt werden (siehe diese).

Die trans-α,β-Dichlorzimtsäure löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in Ligroïn.

100 Teile Benzol lösen bei 14° 21,2 Teile der Säure.

Im Vakuum läßt sie sich unzersetzt und ohne Umlagerung destillieren. Von konz. Schwefelsäure wird sie in der Kälte nicht angegriffen (Unterschied von der Cissäure).

In Chloroform gelöst, mit etwas Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt, geht sie in die bei 121° schmelzende Säure über.

Chlorbestimmung: Substanz 0,2276, gefunden Ag Cl = 0,3030.

Cl berechnet für $C_9H_6O_2Cl_2$ = 32,7 %
Cl gefunden = 32,88 %.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunkterniedrigung in Eisessig bestimmt.

$$M = \frac{K \cdot p \cdot 100}{\triangle \cdot L} = \frac{39 \cdot 0{,}3487 \cdot 100}{13{,}7 \cdot 0{,}445}$$

K = molekulare Gefrierpunkterniedrigung,
p = angewandte Substanzmenge,
L = angewandte Menge des Lösungsmittels,

$\triangle$ = beobachtete Gefrierpunktserniedrigung.

M berechnet 217.

M gefunden 223.

Eine Lösung des Ammoniumsalzes der Säure scheidet beim Versetzen mit überschüssiger Chlorbaryumlösung das Baryumsalz der Säure in Form von wolligen Nadeln aus, so daß die ganze Flüssigkeit oft zu einem Brei erstarrt.

Die Lösung der Säure in Benzol scheidet beim Versetzen mit Anilin ein Anilinsalz aus, das aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn beim Erkalten in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 121° krystallisiert.

Analyse: Substanz 0,1644, Temp. 14°, corr. Druck 761 mm, ccm N = 6,4.

N berechnet für $C_{15}H_{13}O_2NCl_2$ = 4,52 %

N gefunden = 4,63 %.

Das Anilinsalz ist also normal zusammengesetzt.

Cis-α, β Dichlorzimtsäure. Schmelzpunkt 121°.

$$\begin{array}{l} Cl.C.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ Cl.C.COOH \end{array}$$

Eine neue Darstellung dieser Säure ist bereits oben beschrieben worden. Sehr leicht zugänglich ist sie auch nach der von Nissen [21] angegebenen Methode, doch ist die Reinigung auf andere Weise bewirkt worden:

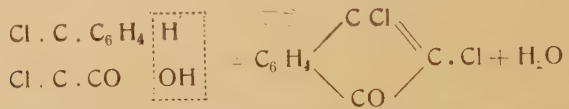
In eine gekühlte Lösung von Phenylpropiolsäure in Chloroform wird trockenes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann schüttelt man die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Chlors mit einer wäss-

21) B. 25, 2665 (1892).

rigen Lösung von schwefliger Säure und nach der Trennung von dieser mit Natriumkarbonatlösung aus. Nach dem Ansäuern der Natriumkarbonatlösung mit Salzsäure fällt die Säure fast rein aus. Sie wird aus heißem Ligroïn umkrystallisiert. Ihre Krystallform sind flache Nadeln, während Nissen sie in Blättchen erhalten hat.

100 Teile Benzol lösen bei 13° 6,1 Teile der Säure.

Im Vakuum läßt sie sich unzersetzt und, ohne sich umzulagern, destillieren. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe auf, während ein an Chinon erinnernder Geruch auftritt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich dann das Dichlorindon in Form von gelben Nadeln aus, welches aus der Säure durch Wasseraustritt entstanden ist.



Da diese Reaktion bei der trans-Säure nicht auftritt, beweist sie die Cis-Stellung der Phenyl- und Carboxylgruppen.

Aus einer Lösung der Säure in Benzol fällt auf Zusatz von Anilin ein Anilinsalz aus, das aus heißem Benzol in Form feiner Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 129°.

Analyse: Substanz 0,2954, Temp. 25,5, corr. Druck 754 mm, ccm N = 12,3.

N berechnet für $C_{15}H_{13}O_2NCl_2$ = 4,52 %

N gefunden = 4,72 %.

Das Anilinsalz erwies sich also als normal zusammengesetzt.

Die Dichlorzimtsäure vom Schmelzpunkt 121° wurde nun dem ultravioletten Licht ausgesetzt. Den Resultaten ist Folgendes vorauszuschicken:

Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde über die Baryumsalze getrennt, indem in verdünntem Ammoniak gelöst und dann mit überschüssiger, kalt gesättigter Chlorbaryumlösung versetzt wurde. Nach längerem Stehen, evtl. erst beim Reiben mit dem Glasstab schied sich das Baryumsalz der labilen Form aus. Da dieses aber relativ zu löslich ist, blieb natürlich Fällung aus, wenn sich nur wenig trans-Säure gebildet hatte. In diesem Falle wurde das Säuregemisch erst aus heißem Ligroïn umkrystallisiert und dann der Rückstand aus der Mutterlauge der obigen Trennung unterworfen. Ebenso wurden auch die sonstigen Mutterlaugenrückstände nochmals mit Ammoniak und Baryumchloridlösung behandelt. Aus den Salzen wurden die Säuren mittels verdünnter Salzsäure freigemacht.

Durch diese Trennung treten relativ große Substanzverluste ein, die die Resultate ungünstig beeinflussen. Daher wurde noch zuletzt eine andere Methode versucht, die zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führte, und die schon bei der Darstellung der trans-Dichlorzimtsäure erwähnt worden ist, nämlich die Trennung der Kaliumsalze durch kalten absoluten Alkohol. Hier geht das Kaliumsalz der Cissäure in Lösung, während das Kaliumsalz der Transsäure unlöslich zurückbleibt. Diese Trennungsmethode ist nur bei einer belichteten Substanzmenge durchgeführt worden, was auch noch an der betreffenden Stelle vermerkt werden wird.

10.$_0$ der stabilen Säure, in zirka 100 ccm Methylalkohol gelöst, wurden 240 Stunden dem Uviollicht ausgesetzt. Der Schmelzpunkt der Säure war zwar um 7^0 gesunken, doch konnte eine Umwandlung in die Transform nicht festgestellt werden.

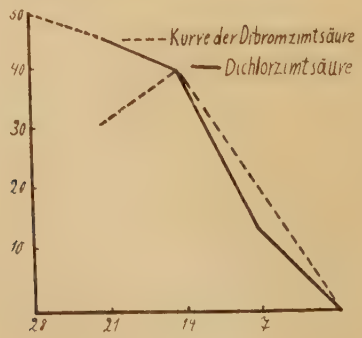
Ein anderer Versuch mit 8.$_0$ Säure in Aethylacetat

zeigte nach 10 tägiger Belichtung mehr Erfolg. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroïn ließ sich aus dem Rückstande der Mutterlauge mit Hilfe des Baryumsalzes die bei 101° schmelzende Säure isolieren, die dann auch noch durch das bei 121° schmelzende Anilinsalz identifiziert wurde. Die Ausbeute an trans-Säure betrug nur etwa 5 %.

Da sich aber ergeben hatte, daß die Uviollampe nicht mehr ihre volle Wirksamkeit besaß, wurden die Versuche, wie in allen früheren Fällen, mit einer neuen Lampe wiederholt. Als Lösungsmittel wurde diesmal Eisessig benutzt.

4,75 stabile Säure ergaben nach 7 tägiger Belichtung 2,5 stabile und 0,4 labile Säure, also 14 % Umlagerung, 7,8 stabile Säure ergaben nach 14 tägiger Belichtung und Trennung über die Kaliumsalze durch absoluten Alkohol 4.$_0$ stabile und 2,5 labile Säure, also 39 % Umlagerung, und 10.$_0$ stabile Säure ergaben nach 21 tägiger Belichtung 3,4 stabile und 3.$_0$ labile Säure, also 45 % Umlagerung.

Die Umlagerungskurve dieser Säure zeigt einige Unregelmäßigkeit, die wohl auf die Trennungsmethode zurückzuführen ist. Gleichzeitig ist die Umlagerungskurve der Dibromzimtsäure in das Koordinatensystem eingezeichnet.



trans-α, β Dibromzimtsäure. Schmelzpunkt 136°.

$$\begin{array}{c} Br . C . C_6 H_5 \\ \| \\ HOOC . C . Br. \end{array}$$

Diese Säure[22] erhält man, wenn man zu einer Lösung von Phenylpropiolsäure in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom eintropfen läßt. Dabei ist Sonnenlicht zu vermeiden. Dann läßt man den Schwefelkohlenstoff verdunsten. Es bleibt ein Gemisch der beiden stereoisomeren Dibromzimtsäuren zurück. Die Reindarstellung der trans-Dibromzimtsäure durch fraktionierte Krystallisation ist schwierig, sie gelingt aber leicht, ohne die andere Form zu vernichten, wie ich fand, auf folgende Weise:

Man nimmt den Rückstand mit soviel Natriumkarbonatlösung auf, daß die Lösung etwa 10%ig wird und versetzt mit 10% Natriumchloridsalz. Dadurch wird das Natriumsalz der trans-Säure gefällt, während das Salz der Cisform in Lösung bleibt. Aus dem Natriumsalz wird durch verdünnte Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt. Sie krystallisiert aus Ligroïn in Schüppchen, aus heißem Wasser in langen farblosen Nadeln. Die Säure ist zuerst von Roser und Haselhoff dargestellt und von ihnen als α Säure bezeichnet worden. Der von ihnen angegebene Schmelzpunkt von 139° ist trotz mehrfachen Umkrystallisierens von mir nicht erreicht worden, sondern nur 135—136°. Zur Trennung von der Cisform (sogen. β Säure) rieben sie die Säure zweimal mit konz. Schwefelsäure an, wobei die Cisform in ein Indon übergeht:

22) Roser und Haselhoff, A. 247, 139 (1888).

Die trans-Dibromzimtsäure wird wegen der Trans-Stellung der Phenyl- und Carboxylgruppen nicht angegriffen. In Chloroform gelöst und mit etwas Brom versetzt, geht sie bei energischer Sonnenbestrahlung teilweise in ihre stereoisomere Form vom Schmelzpunkt 100° über. Die Umlagerung erfolgt auch nach Roser und Haselhoff durch viel überschüssiges Brom, während unter gleichen Bedingungen die Cisform unverändert bleibt.

Beim Versetzen einer Lösung der Säure in Benzol mit Anilin fällt ev. auf Zusatz von Ligroïn das Anilinsalz aus, welches aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° krystallisiert.

Analyse: Substanz 0,3406, Temp. 14,5, corr. Druck 747 mm, ccm N = 10,5.

N berechnet für $C_{15}H_{13}O_2NBr$ = 3,54 %
N gefunden = 3,63 %.

Das Anilinsalz ist also normal zusammengesetzt.

100 Teile Benzol lösen bei 14° 10,06 Teile trans-Dibromzimtsäure.

cis-α, β Dibromzimtsäure. Schmelzpunkt 100°.

Diese Säure bildet sich neben ihrer stereoisomeren Form bei der Addition von Brom an Phenylpropiolsäure. Sie beträgt etwa $^2/_3$ der Ausbeute. Bei der Ausfällung der Transform als Natriumsalz mittels Natriumchlorid bleibt sie in Lösung. Aus dieser wird sie durch verdünnte Salzsäure gefällt. Das ölige Produkt wird beim Stehen, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe fest. Sie ist dann noch etwas durch

die hochschmelzende Form verunreinigt. Zur Reinigung krystallisiert man sie zuerst aus Tetrachlorkohlenstoff und dann nochmals aus Ligroïn um. Nimmt man die Addition von Brom an Phenylpropiolsäure im direkten Sonnenlicht unter Verwendung von Brom in geringem Ueberschuß vor, so wird die Ausbeute an bei 100° schmelzender Dibromzimtsäure noch besser.

100 Teile Benzol lösen bei 14° 26,9 Teile der Säure.

Da die Säure gelbe Prismen darstellt, während die Transform farblos ist, ist hier der seltene Fall zu verzeichnen, daß die Konfiguration Färbung hervorruft (siehe auch Werner, Stereochemie S. 214).

Sie löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit dunkler Farbe. Beim Eingießen in Wasser scheiden sich die gelben Nadeln des Dibromindons aus. Ihr kommt also die Ciskonfiguration zu.

In Chloroform gelöst mit etwas Brom versetzt geht sie nach mehrstündiger Sonnenbestrahlung in den Sommermonaten zu etwa 15% in die Transform über.

Aus einer Lösung der Säure in Benzol fällt auf Zusatz von Anilin das Anilinsalz der Säure aus. Durch Krystallisation aus Benzol wird es in Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erhalten.

Analyse: Substanz 0,2638, Temp. 13°, corr. Druck 743 mm, ccm N = 8,4.

N berechnet für $C_{15}H_{13}O_2NBr_2$ = 3,54 %

N gefunden = 3,72 %.

Von den beiden stereoisomeren Säuren ließen sich also Anilinsalze herstellen, die normal zusammengesetzt sind. Aber auch die Salze der Alkalien sind entgegen den Angaben von Roser und Haselhoff erhältlich.

3.0 der bei 100° schmelzenden Dibromzimtsäure wurde, in zirka 100 ccm Eisessig gelöst, 14 Tage an der Uviollampe belichtet. Es konnten nach dieser Zeit

daraus 2.0 der bei 136° schmelzenden Säure isoliert werden, also 40 % Umlagerung. Nach einer Belichtung von 21 Tagen war die Ausbeute sogar etwas geringer, etwa 1,7 Transsäure, also nur 34 % Umlagerung. Hier war aber bereits ziemlich stark Zersetzung eingetreten, so daß dieser Widerspruch sich dadurch erklären läßt. Die Umlagerungskurve ist bereits zugleich mit der Dichlorzimtsäure gezeichnet worden.

Eine genauere Bestimmung der umgelagerten Säure war nur unter Vernichtung des Ausgangsmaterials möglich. Zu diesem Zweck wurde das nach dem Verdampfen des Eisessigs zurückbleibende Oel mit kalter konz. Schwefelsäure angerieben. Man läßt nun über Nacht stehen und gießt dann in kaltes Wasser. Wenn sich der Niederschlag gut abgeschieden hat, saugt man ab. Die schwefelsäurehaltige Lösung wird noch mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand zusammen mit dem Niederschlag der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis kein Indon mehr übergeht. Im Kolben bleibt ein öliges Produkt zurück, das bald erstarrt. Das über dem Oel befindliche Wasser scheidet beim Erkalten ebenfalls reine Säure aus. Der Rückstand wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Ein beträchtlicher Teil wird noch aus der Mutterlauge durch Eindampfen oder Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Eine neue Indon-Synthese.

Eine Bildungsweise der Dibrom- und Dichlorindone ist bereits oben erwähnt worden.

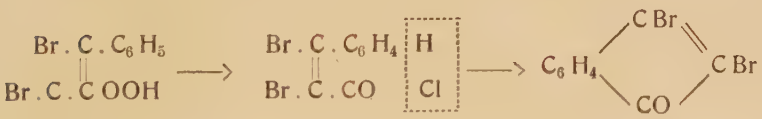
Zur Darstellung wird von Lanser[23] eine andere Methode empfohlen. Er unterwirft die beiden isomeren

23) B. 32, 2477 (1899).

Phenylpropiolsäuredibromide der Destillation mit Phosphorpentoxyd im Vakuum. Als Ausbeute wird 65 % angegeben (siehe auch B 45, 568 [1912]).

Von mir ist nun folgender Weg eingeschlagen worden:

Die cis-Dibromzimtsäure, Schmelzpunkt 100°, wurde in absolutem Aether gelöst und mit der für die Bildung des Säurechlorids berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Dann wurde bis zur Lösung am Rückflußkühler erwärmt. Die Lösung wurde nun in eiskaltes Wasser gegossen und mehrmals damit ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun durch Chlorcalcium sorgfältig entwässert und durch Abdestillieren des Aethers das Säurechlorid gewonnen. Dieses wurde nun in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit etwa 5 % wasserfreiem Aluminiumchlorid am Rückflußkühler eine Stunde lang erwärmt. Der nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand wurde mit kaltem Wasser versetzt und dann auf's Filter gebracht. Das erhaltene Indon wurde aus Alkohol umkrystallisiert und stellte schöne, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 123° dar. Die Ausbeute ist nach dieser Methode quantitativ. Der Mechanismus der Reaktion wurde durch folgende Formeln ausgedrückt:



Diese Synthese ist vielleicht allgemeiner Anwendbarkeit fähig. Einige Vorversuche mit den cis-Formen der α-Halogenzimtsäuren scheiterten vorläufig daran, daß sich die entsprechenden Indone zu leicht polymerisierten und anscheinend Truxone gaben.

α, β-Dijodzimtsäure. Schmelzpunkt 171°.

Diese Säure ist nach den Angaben von Liebermann und Sachse[24] dargestellt worden.

Man versetzt eine Lösung von 10 Teilen Phenylpropiolsäure in Schwefelkohlenstoff mit einem Teil Eisenjodür und der berechneten Menge Jod und läßt 10 Tage stehen. Der größere Teil der gebildeten Säure scheidet sich aus der Lösung in Tafeln aus, ein kleinerer Teil kann noch nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus dem Rückstand gewonnen werden. Aus Eisessig oder Benzol wird sie in Blättchen erhalten, die bei 171° unter Zersetzung schmelzen.

Mit kalter konz. Schwefelsäure gibt die Säure kein Indon. Sie stellt daher wahrscheinlich die Transform vor. Vom ultravioletten Licht wird sie in kurzer Zeit unter Abscheidung von Jod zersetzt. Diese Zersetzung fand in jedem verwendeten Lösungsmittel (Eisessig, Benzol, Aceton, Methylalkohol) statt. Daher waren alle Versuche, die stereoisomere Form zu gewinnen, erfolglos.

Reduktion der o-Nitrozimtsäure zur o-Amidozimtsäure.

Man gießt eine heiße, ammoniakalische Lösung von einem Teil o-Nitrozimtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von 11 Teilen Eisenvitriol, läßt auf dem Wasserbade absetzen und filtriert. Das Filtrat wird konzentriert und darauf mit Salzsäure gefällt.[25] Der Schmelzpunkt der o-Amidozimtsäure ist 158—159°.

---

24) B. 24, 4113 (1891).

25) Beilstein, II 1417.

Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff.

Nach den Angaben von E. Fischer und Kuzel[26] läßt sich das o-Diazoniumchlorid der Zimtsäure leicht in krystallinischer Form erhalten, da es sich als schwer lösliches Salz beim Diazotieren in salzsaurer Lösung abscheidet.

Dieses Diazosalz wurde nun längere Zeit mit absolutem Alkohol gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in heißem Wasser aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die auch nach mehrfachem Umkrystallisieren nicht einheitlich und nie über 100° schmolzen.

Bei einem zweiten Versuch wurde die o-Amidozimtsäure in schwefelsaurer Lösung in der gebräuchlichen Weise diazotiert. Zu der eiskalten Diazolösung wurde salzsaure Zinnchlorürlösung im Ueberschuß hinzugegeben. Es fand sofort starke Gasentwicklung und Schaumbildung statt. Die Lösung wurde nach Beendigung der Reaktion mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand mit Natriumkarbonatlösung aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Es fiel eine schleimige Substanz aus. Bei längerem Stehen schieden sich an der Oberfläche einige Krystalle ab, die als Schmelzpunkt 130° zeigten, sich aber der geringen Menge wegen nicht weiter identifizieren ließen.

Eine zweite Portion der schwefelsauren Diazolösung wurde nach Vorländer und Meyer[27] mit Kupferwasserstoff behandelt. In der Kälte zeigte sich keine Gasentwicklung, erst beim Erwärmen setzte sie ein. Das durch Ausschütteln mit Aether isolierte Reaktionsprodukt war aber vollständig verharzt.

26) Ann. 221, 272 (1883).
27) A. 320, 122 (1902).

Bei einem weiteren Versuche wurde nach Hantzsch[28] verfahren. Die Diazotatlösung wurde in eine alkalische Lösung von Hydroxylamin eingetragen. Hier trat sofort Gasentwicklung ein. Beim Ansäuern fiel eine schleimige Säure aus, die beim trockenen Erhitzen im Reagensrohr anscheinend Indol gab.

Schließlich führte die Methode von May[29] zum Ziele.

Die schwefelsaure Diazoniumsalzlösung wurde mit überschüssigem unterphosphorigsaurem Natron versetzt und ev. verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, damit diese auf jeden Fall im Ueberschuß vorhanden war. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, ließ ich ohne Kühlung über Nacht stehen. Nach dieser Zeit hatten sich etwas braun gefärbte Krystalle abgeschieden, die aus heißem Wasser unter Hinzufügen von etwas Tierkohle umkrystallisiert wurden. Zur Reinigung wurde nochmals aus Ligroïn umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 132° und gaben mit Zimtsäure gemischt keine Depression. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstand Benzaldehyd. Der Ersatz der Diazogruppe war also gelungen und gewöhnliche Zimtsäure in einer Ausbeute von etwa 60 % erhalten worden.

allo-o-Nitrozimtsäure. Schmelzpunkt 143°.

Der Belichtung der o-Nitrozimtsäure standen erst Schwierigkeiten entgegen, da diese in den bekannteren Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Die Lösungen der Alkalisalze aber wurden nach kurzer Zeit im ultravioletten Licht unter Zersetzung dunkel bis schwarz.

28) Hantzsch und Vock, B. 36, 2067 (1903).
29) B. 35, 162 (1902).

Schließlich gelang es einigermaßen haltbare Lösungen mittelst Pyridin zu erhalten.

Die von Kahlbaum und Schuchardt bezogene o-Nitrozimtsäure war jedoch direkt zur Belichtung nicht zu verwenden. Dazu mußte sie erst einem Reinigungsprozeß unterworfen werden, indem das Ammoniumsalz der Säure in viel Wasser gelöst und eine Stunde lang mit Tierkohle gekocht wurde. Dann wurde mit Salzsäure gefällt.

5% der so gereinigten o-Nitrozimtsäure wurden auf 11 Uviolgläser verteilt, die mit je 5% Pyridin beschickt waren. Nach Lösung der Säure wurden die Gläser mit Wasser aufgefüllt. Nach 10tägiger Belichtung im ultravioletten Licht wurden die Lösungen mit konz. Salzsäure mineralsauer gemacht und der Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat wurde dreimal mit nicht zu wenig Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine bräunliche, krystallinische Masse. Der aus der Pyridinlösung abgeschiedene Niederschlag wurde dreimal mit lauwarmem Alkohol ausgezogen. Der unlösliche Rückstand bestand aus unveränderter o-Nitrozimtsäure. Die alkoholischen Auszüge wurden eingedampft und eine braune, schmierige Masse erhalten. Diese wurde mit dem Aetherrückstand vereinigt, in stark verdünntem Ammoniak gelöst, noch mit Wasser verdünnt und etwa eine Stunde lang mit Tierkohle gekocht und dann filtriert. Um Verluste zu vermeiden wurde die Tierkohle noch zweimal mit heißem Wasser ausgezogen. Die mit der Lösung vereinigten Auszüge wurden nun auf dem Wasserbade eingeengt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Zuerst schieden sich ölige Tropfen aus, die aber bald erstarrten. Die abfiltrierte Masse wurde nun mehrmals mit schwach angewärmtem Alkohol

ausgezogen. Die entstandene labile Säure geht dabei in Lösung, während noch als Verunreinigung vorhandene stabile Säure größtenteils zurückbleibt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde aus heißem Benzol oder Chloroform umkrystallisiert. Am reinsten erhält man die Säure, wenn man dabei nicht solange wartet, bis sich die ganze Menge abgeschieden hat, sondern die zuerst sehr rein ausfallenden Krystalle von der Mutterlauge trennt. Den Rückstand aus der Mutterlauge unterwirft man ev. nochmals dem Reinigungsverfahren. Die Ausbeute betrug 12,0, also war etwa 22 % Umlagerung eingetreten.

Die erhaltene neue Säure stellt derbe, gelblich weiße Krystalle vor, die sich in Alkohol leicht, in kaltem Benzol und Chloroform schwer lösen. In heißem Benzol ist sie leicht, in Ligroïn fast garnicht löslich. Schmelzpunkt 143°.

100 Teile Benzol lösen bei 18° 0,69 Teile der Säure.

Von konz. Schwefelsäure wird die allo-o-Nitrozimtsäure ebenso wie die stabile Form beim Erwärmen mit dunkelblauer Farbe gelöst.

Eine Lösung der Säure in warmem Chloroform, mit etwas Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt, scheidet schon nach wenigen Minuten die feinen Nadeln der stabilen Säure aus. Diese wurde noch aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 240°.

Analyse: Substanz 0,0794 gaben

$CO_2 = 0{,}1636$ $H_2O = 0{,}0284$

berechnet für $C_9H_7O_4N$ C = 56 % H = 3,65 %

gefunden C = 56,19 % H = 4 %.

Substanz 0,1770, Temp. 15°, corr. Druck 744 mm, ccm N = 11,1.

N berechnet für $C_9H_7O_4N$ = 7,24 %

N gefunden = 7,28 %.

Reduktion der allo-o-Nitrozimtsäure zum Baryumsalz der cis-o-Amidozimtsäure.

2,5 der allo-o-Nitrozimtsäure werden in stark verdünntem Ammoniak gelöst und erhitzt. Diese Lösung trägt man in eine siedend heiße Mischung von Ferrosulfat, die 27,5 Ferrosulfat enthält, und überschüssiger Barythydratlösung ein. Die Mischung muß bereits vor dem Eintragen der allo-o-Nitrozimtsäure stark alkalisch reagieren. Man läßt dann das gebildete Eisenoxydul-oxyd auf dem Wasserbade absetzen, filtriert und engt das Filtrat stark ein. Aus der konzentrierten Lösung fällt beim Einleiten von Kohlensäure außer Baryumkarbonat Carbostyril in den charakteristischen langen Fäden aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 195° schmolzen. Die folgenden Versuche zeigen jedoch, daß sich wirklich das Baryumsalz einer bisher unbekannten cis-o-Amidozimtsäure in Lösung befand, die schon durch Kohlensäure freigemacht wird und dann sofort in ihr Lactim übergeht.

Bildung von Cumarin aus dem Baryumsalz der cis-o-Amidozimtsäure.

Die aus 2,5 allo-o-Nitrozimtsäure auf obige Weise bereitete Lösung des Baryumsalzes der cis-o-Amidozimtsäure wurde durch Einkochen konzentriert und mit der berechneten Menge Natriumnitrit (ein Mol. Natriumnitrit auf ein Mol. Säure) versetzt. Die gekühlte Lösung wurde nun im Verlaufe einer Stunde in eiskalte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und noch eine Zeitlang unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Das Kuppeln einer Probe mit R-Salz zeigte, daß die Diazotierung gelungen war. Es entstand dabei ein roter Farbstoff.

Die Diazolösung wurde dann in bekannter Weise verkocht. Es trat dabei bald ein starker Geruch nach Cumarin auf.

Nach dem Erkalten wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand teils aus Ligroïn umkrystallisiert, teils zwischen Uhrgläsern sublimiert. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt des reinen Cumarins, nämlich 67°.

Bildung der allo-Zimtsäure aus dem Baryumsalz der cis-o-Amidozimtsäure.

Nach den Erfahrungen, die bei den verschiedenen Versuchen die Diazogruppe der o-Diazozimtsäure durch Wasserstoff zu ersetzen, gewonnen waren, kam hier nur noch die Methode von May in Frage.

Die wie oben bereitete eiskalte Diazolösung wird mit 30% Natriumhypophosphit und dann mit kalter verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuß versetzt. Dann filtriert man schnell unter Vermeidung jeder Erwärmung und läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Nun wird die Lösung dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdampfen des Aethers verbleibende Oel wird mit verdünnter Natriumkarbonatlösung aufgenommen und diese von geringen Mengen unlöslichem Carbostyril abfiltriert. Die Natriumkarbonatlösung wird zur Reinigung noch zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Nach der Trennung vom Aether wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun dreimal mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein braunes Oel zurück, das beim Impfen mit 58° iso-Zimtsäure langsam erstarrte. Nun wurde die krystallinische Masse mit heißem Ligroïn zweimal ausgezogen und dieses vom zurückbleibendem Harz ab-

gegossen. Nach dem Verdunsten des Ligroïns erhielt ich nun ein klares, etwas gelbliches Oel, das beim Impfen mit 58°er iso-Zimtsäure sofort krystallinisch erstarrte. Die Krystalle schmolzen aber nach dem Aufstreichen auf eine Tonplatte noch nicht einheitlich. Bei 47—48° sinterten sie zusammen und waren bei 54° klar geschmolzen. Die Säure wurde nun in wenig Benzol gelöst und mit 2 Tropfen Anilin versetzt. Beim Stehen und noch mehr nach dem Hinzufügen von Petroläther schied sich ein Anilinsalz aus, das bei 80,5° schmolz.

Durch Krystallisation aus heißem Ligroïn wurde dieses gereinigt und schmolz dann bei 82°. Mit dem Anilinsalz der allo-Zimtsäure gemischt, zeigte es keine Depression. Die entstandene Säure war also allo-Zimtsäure.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Prof. Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle für das mir stets in so reichem Maße bewiesene Interesse meinen aufrichtigen Dank auszusprechen; auch Herrn Prof. Dr. Michaelis fühle ich mich zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich wurde am 11. Juli 1885 zu Gogolin, Kreis Groß-Strehlitz geboren. Von Ostern 1890 ab besuchte ich die Elementarschule und von Ostern 1896 ab das Königliche Gymnasium zu Oppeln, das ich mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda verließ, um mich der Pharmazie zu widmen. Ostern 1905 bestand ich das pharmazeutische Vorexamen. In den Jahren 1906 und 1907 studierte ich an der Universität München und bestand dort im Mai 1908 das pharmazeutische Staatsexamen mit dem Prädikat „sehr gut.“ Darauf war ich zwei Jahre im Apothekerberufe tätig. Im S.-S. 1910 bezog ich die Universität zu Rostock, um das Studium der Chemie wieder aufzunehmen und bestand im November desselben Jahres das chemische Verbandsexamen und später die physikalisch-chemische Ergänzungsprüfung. Im Oktober 1912 bestand ich die Promotionsprüfung.